

## 储能材料与器件

### 锂离子电池参比电极研究进展

高金辉<sup>1,2</sup>, 陈韵竹<sup>2</sup>, 杨 洋<sup>1</sup>, 孟繁慧<sup>2</sup>, 徐 宏<sup>1</sup>, 王 莉<sup>1</sup>, 周 江<sup>2</sup>, 何向明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; <sup>2</sup>天津力神电池股份有限公司, 天津 300384)

**摘 要:** 参比电极测试方法在锂离子电池研究中有着广泛的应用。本文总结了常规类型的参比电极的制作方法, 包括 T 型 Swagelok 接头装配法、参比电极植入法、原位沉积法。还介绍了锂参比电极在锂离子电池研究中的应用: 电极电位的监控, 正、负极电化学阻抗谱的单独分析, 极片和电解液之间界面反应的分析, 电池快充边界的确定, 电池失效分析等。最终认为金属锂参比电极在使用寿命、植入位置、植入的便利性和可操作性等方面仍有改进空间。

**关键词:** 参比电极; 锂离子电池; 电化学过程; 电极电位; 失效分析

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0419

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2021) 03-987-08

### Research progress of reference electrode for lithium-ion batteries

GAO Jinhui<sup>1,2</sup>, CHEN Yunzhu<sup>2</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, MENG Fanhui<sup>2</sup>, XU Hong<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>,  
ZHOU Jiang<sup>2</sup>, HE Xiangming<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; <sup>2</sup>Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The reference electrode test method has a wide range of applications in lithium-ion batteries. Herein, we introduce the production of several types of conventional reference electrodes, including Swagelok method, implant of reference electrode, and in-situ deposition. We also introduce the applications of lithium reference electrodes in lithium-ion batteries, such as the test of electrode potential, separation analysis in the electrochemical impedance spectroscopy of electrodes, the interface reactions between electrodes and electrolytes, and the decision of fast charging boundaries of batteries. We believe that the reference electrode can still be improved in the following aspects: lifetime, implantation position, and the convenience and operability of implantation. Thus, reference electrodes can find more applications in commercial batteries.

**Keywords:** reference electrode; lithium ion battery; electrochemical process; electrode potential; failure analysis

锂离子电池拥有高电压、高能量密度、长循环寿命、低成本等优点被广泛应用于消费类电子、移动交通工具和储能等领域<sup>[1-3]</sup>。各种应用场景对锂离子电池的性能要求不尽相同: 消费类电子产品最关

注的性能是电池的体积能量密度和快充能力; 而对于电动汽车来说, 电池的安全性、能量密度、快充能力和使用寿命都是关键指标; 对于储能应用方面, 则比较关注电池的安全性和使用寿命<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2020-12-27; 修改稿日期: 2021-01-16。

基金项目: 科技部国际合作项目 (2019YFE0010200), 科技部重点研发计划项目 (2019YFA0705703, 2018YFB0104400), 清华大学-佛山先进制造研究院基金项目 (2019THFS0132), 清华大学自主科研计划项目 (2019Z02UTY06), 天津市自然科学基金项目 (20JCYBJC00690)。

第一作者: 高金辉 (1985—), 男, 博士研究生, 研究方向为锂离子电池, E-mail: gaojh20@mails.tsinghua.edu.cn; 通信作者: 何向明, 研究员, 主要研究方向为先进电池及其关键材料, E-mail: hexm@mail.tsinghua.edu.cn。

为了满足上述性能指标,需要在材料选择、电池设计、过程控制、使用要求、失效分析等方面进行系统研究和改善。锂离子电池作为一种复杂的电化学体系,电极过程会经历多步骤的电化学过程。为了研究各个电化学过程的详细信息,可以通过拆解不同测试状态的电池来更加直观地进行研究分析,从而加快评测速度,提高实验效率。但电池拆解的问题在于其不可逆性,特别是类似于循环这样的长期测试,一旦把电池拆解就无法再继续进行测试了,重新开始循环又要浪费很长时间,因此需要一种原位的、实时的测试评价电池性能的方法。

在电池内部植入参比电极,可以实现原位测试正、负极的电位,对正、负极的电化学阻抗谱进行单独分析,研究极片和电解液之间的界面反应等,不依赖对电池进行拆解,就可以判断出电池性能的好坏并进行初步原因分析。

基于以上原因,很多学者对参比电极展开了深入研究。本文总结了几种常规类型参比电极的制作方法,包括T型Swagelok接头装配法、参比电极植入法、原位沉积法。介绍了锂参比电极在锂离子电池研究中的应用:电极电位的监控,正、负极电化学阻抗谱的单独分析,极片和电解液之间界面反应的分析,电池快充边界的确定,电池失效分析等。本文通过系统总结前人的研究成果,结合当前的实际需求,思考参比电极在实际应用中仍存在的需要突破的难点,论述了将来需要进一步开展研究的方向。

## 1 参比电极的种类

### 1.1 参比电极的定义

对于化学电源而言,电化学体系至少含有浸在电解质溶液中或紧密附于电解质上的两个电极,两电极被物理分隔开,使得内电路导通离子,外电路导通电子。实际研究中常用两电极电池或三电极电池进行电化学测量。两电极电池包括一个工作电极和一个辅助电极(对电极),两电极测得的电压是正极与负极的电势差,测得的阻抗是电池整体的阻抗。为了单独获得其中正极或负极的电势及其电极动力学信息,需要组装三电极电池进行测量。

三电极电池是在两电极电池之间又增加了一个电极,该电极具有已知恒定的电位,为研究对象提供一个标准电位,被称为参比电极。工作电极和辅

助电极之间通过电流,实现电极的极化。工作电极和参比电极之间通过极小的电流,用于电化学测量。

参比电极需要具备如下基本特征<sup>[6]</sup>:①可逆性好,电极电势符合Nernst方程;②参比电极在电池中具有良好的化学稳定性和电化学稳定性,电极电势保持恒定;③交换电流密度高,流过微小电流时电极电势能迅速恢复原状。

### 1.2 参比电极的种类

水溶剂体系常用的参比电极有饱和甘汞电极(SCE)、Ag/AgCl电极、标准氢电极、氧化汞电极等;对于非水溶液,一般选用非水参比电极,如Ag/Ag<sup>+</sup>(乙腈)电极、Pt电极以及金属锂、钠电极。对于脱嵌式的锂离子电池而言,电极电位随锂离子在正负极材料的脱出和嵌入而发生变化。因此,通常以金属锂、金属锂合金、具有电化学活性的含锂化合物等作为参比电极,进行电化学测量和电极过程动力学的研究。

## 2 参比电极的制作方法

### 2.1 T型Swagelok接头装配法

常规的T型Swagelok接头装配结构中,锂金属参比电极垂直于正、负极片,位于正、负极活性物质区域之外(图1),Koch等<sup>[6]</sup>采用的就是这种结构,这种结构的问题是参比电极位于工作电极和对电极边缘的位置,在此处电流密度不均匀,阻抗测量会产生伪像<sup>[7]</sup>。Blyr等<sup>[8]</sup>改进了Swagelok接头装配结构,在试验中采用的参比电极为镀锂的镍线放置在两片隔膜之间,然后夹在正、负极极片之间组装在T型Swagelok接头里面,接头的两端分别为正、负极端子,参比电极的端子从中间引出,整个过程在氩气环境的手套箱内完成(图2)。

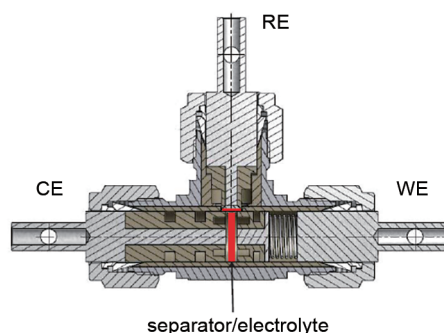


图1 常规T型Swagelok接头装配结构<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Conventional Swagelok T-type design<sup>[7]</sup>

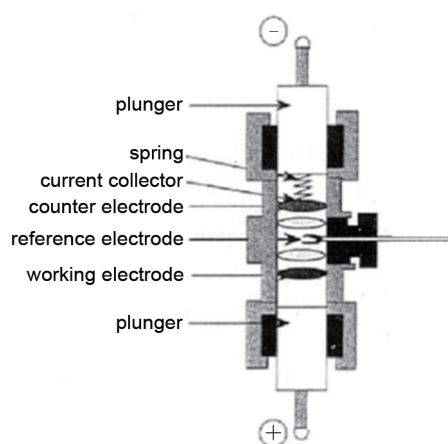


图2 改进型Swagelok接头装配结构<sup>[8]</sup>  
Fig. 2 Modified Swagelok T-type design<sup>[8]</sup>

## 2.2 参比电极植入法

Wu等<sup>[9]</sup>采用内在极组内部植入金属锂作为参比电极的方法，测试了放电过程中正、负极单独对金属锂的电位变化曲线并进行计算，与电池整体的放电曲线进行了对照，二者重合度很好，作者认为这种参比电极测量方法是可靠的。但问题在于，测试得到的正极电位 $U_+(测试)=U_+(实际)-U(参比)$ ，负极电位 $U_-(测试)=U_-(实际)-U(参比)$ ，电池的整体电压 $U=U_+(实际)-U_-(实际)=[U_+(测试)+U(参比)]-[U_-(测试)+U(参比)]=U_+(测试)-U_-(测试)$ ，与参比电极测试的电位数值的准确性无关。也就是说，通过测试正、负极相对参比电极的电位得到电池电压的计算值，与电池实际电压的测试值进行对比，即便参比电极测试的电位不准确也无法判断出来。其他学者的研究结果<sup>[10]</sup>也表明了参比电极测试出的电位可能存在伪像，特别是在大倍率充放电的情况下。

Blyr等<sup>[9]</sup>采用的方法是用刮刀将少量金属锂粘贴到50 μm厚的铜网上，面积约为2 mm<sup>2</sup>，然后加压使锂完全渗透到铜网的孔中，从而制成Li参比电极。然后在氩气环境的手套箱内把参比电极放置在两层隔膜中间，隔膜的外侧分别放置带集流体的正极和负极，最后进行密封，组装成带参比电极的软包装电池。作者提到必须特别注意参比电极设定的形状和位于电池内的位置，不能干扰正、负极之间的离子传输路径，并且与工作电极的位置需足够近来测量真实电位。

Dolle等<sup>[11]</sup>制作参比电极采用的方法是使用直径为200 μm的聚酰亚胺绝缘铜丝，其中一端去掉绝缘层并弄平整，然后在其末端压合附着一小片

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的塑料薄膜。做好的参比电极插入到正、负极之间，组装成电池。实验中发现，为了保证准确的测试电化学阻抗谱，必须使用绝缘的铜线。

Verbrugge等<sup>[12]</sup>用100 μm直径的锂-铝合金线作为参比电极研究了小粒径碳负极的嵌锂行为，在整个试验过程中，锂铝参比电极的电位相对于Li/Li<sup>+</sup>保持稳定的0.387 V。碳电极嵌锂显示出很高的电流密度，并且几乎没有界面动力学电阻或嵌入扩散电阻。整个试验在手套箱内完成。

金属锂作为参比电极时，如果处理不好，电位会随老化而变得不稳定。Mantia等<sup>[13]</sup>探讨了使用LiFePO<sub>4</sub>或Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>作为参比电极的方法。在手套箱内先将LiFePO<sub>4</sub>或Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>电极对金属锂进行充放电预处理，最后停止在半充满状态；随后将电极取出，植入到待测试电池中作为参比电极。该实验验证了这两种参比电极具有稳定的电位(vs. Li/Li<sup>+</sup>)，而且极化较小。

在电池内部植入参比电极通常在极组制备阶段完成，而Mcturk等<sup>[14]</sup>研究了在商品化软包电池内植入不同的参比电极，整个过程在手套箱内完成。第1种方式是用陶瓷刀片切开软包电池的封装，将面积为2 cm<sup>2</sup>的U形金属锂片包裹在极组底部，锂片外侧包裹U形铜集流体并伸出铜线作为测量端子，然后重新将电池密封；第2种方式是将直径为0.8 mm的镀锂铜线插在电池的侧边，然后将电池密封。结果表明，植入铜线的方式对电池的循环影响较小，而植入U形金属锂片的电池则出现了明显的循环衰减，这可能跟植入的金属锂片面积过大、与电解液发生副反应有关。

## 2.3 原位沉积法

由于传统的在极组内部预先植入锂参比电极的方法存在尺寸较大、局部影响锂离子迁移、屏蔽正负极之间电场的问题，同时需要在惰性气氛内进行操作，便利性较差。研究人员开发了原位沉积锂来制作参比电极。

Thurston等<sup>[15]</sup>将镍线放置于正、负极之间，在锂金属负极与镍线之间通10 μA电流保持1 h，使镍线沉积金属锂原位制作成参比电极。其研究了锂金属固态电池的容量损失，归因于固态电解质与金属锂的界面反应。

Abraham等<sup>[16]</sup>和Amine等<sup>[17]</sup>等采用的制作方法是在正负极之间加入直径25 μm、金属锡包裹的铜

线(包覆层约  $1\ \mu\text{m}$  厚), 外侧再由聚氨酯进行绝缘, 铜线两端的聚氨酯被剥掉约  $0.5\ \text{cm}$ , 分别用于沉积金属锂和与外部测试设备连接。将电池装配好之后, 先对电池进行充放电, 然后将电池充满电。在负极与铜线的外电路之间加入  $100\ \text{k}\Omega$  的电阻, 用于给参比电极镀锂, 或者使用正极给参比电极进行充电镀锂, 镀锂的时间控制在形成  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  合金截止。这种方法的好处是参比电极的尺寸小, 对电池性能影响较小, 同时可以在空气环境内进行操作, 比手套箱内操作更加便利。但这种参比电极也存在一定问题: 锂锡合金在电解液内随着老化会发生副反应, 造成合金状态发生变化, 而不同锂含量的合金电位不同, 导致参比电极的电位发生变化, 影响测试精度。另外, 虽然在文献中作者提到其制作的参比电极可以在  $55\ ^\circ\text{C}$  条件下稳定一周时间, 但从正负极对参比电极的电位变化曲线可以看出, 参比电极的电位在不到  $10\ \text{h}$  就发生了明显变化(图3)。

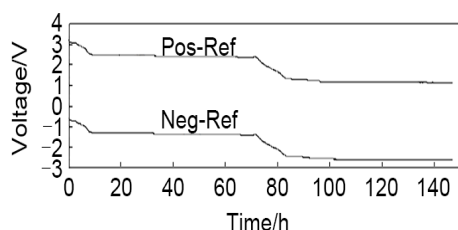


图3  $55\ ^\circ\text{C}$  存储条件下的参比电极电位变化<sup>[16]</sup>

Fig. 3 Voltage variation of positive vs. reference electrode and negative vs. reference electrode at  $55\ ^\circ\text{C}$  <sup>[16]</sup>

为了改善上述问题, Zhou 等<sup>[18]</sup>设计采用直径为  $40\ \mu\text{m}$  的绝缘漆包铜线放置在正、负极之间, 铜线末端剥掉长度为  $0.5\ \text{mm}$  的绝缘层并进行一定处理去掉铜线表面的氧化层, 通过正极和负极两个方向分别对铜线进行电化学原位沉积金属锂的方式制作参比电极。这种方法既保证了对电池容量的损失和位阻效应足够小, 又可以通过控制原位沉积的电流密度和沉积厚度来保证沉积层的稳定性, 从而实现较长的使用寿命, 常温条件下可稳定  $1500\ \text{h}$  以上(图4)。此外, 在沉积的锂被反应消耗完后, 还可以通过再次电化学沉积的方法制备参比电极, 且稳定性较好。

在铜丝表面沉积金属锂制作的参比电极对沉积的电流密度和厚度都很敏感, 主要归因于所沉积的

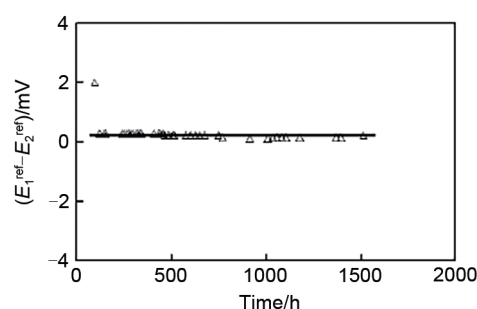


图4 原位沉积法制作的两个参比电极相对电位变化趋势<sup>[18]</sup>

Fig. 4 Trend of relative potential of two reference electrodes made by *in-situ* deposition method <sup>[18]</sup>

金属锂比表面积较大, 容易与电解液发生反应而出现溶解或接触不好、使用寿命不够长, 无法满足长期循环过程中电化学阻抗谱图的测量需求。Solchenbach 等<sup>[19]</sup>在前人的基础上设计了使用直径为  $50\ \mu\text{m}$  的金丝原位沉积金属锂制作参比电极的实验, 其优点有: ①金与锂会形成合金, 其相对  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的电位很平稳; ②很难通过化学或电化学方式使金完全脱锂; ③金的化学稳定性优异, 不与电解液内的氢氟酸反应, 造成电位不稳定; ④金的导电性好, 由于金线长度造成的欧姆电阻电位降低较小。这种参比电极在  $40\ ^\circ\text{C}$  条件下能稳定数周, 能够连续记录 200 次循环的正、负极电位数。但这个方法的缺点是在沉积完锂后的最初  $20\ \text{h}$  内, 电位有约  $2\ \text{mV}$  的波动, 这个阶段不适合高精度的电位测量, 其原因有待进一步研究。

综合考虑上述几种参比电极制作的环境要求、难易程度、测量精度等, 本文作者认为应根据实际需求来选择使用合适的参比电极。T 型 Swagelok 接头装配法操作简便, 所需的电极量比较小, 类似于纽扣电池适用于快速评测、对比材料的性能; 参比电极植入法在制作参比电极时对环境的湿度和气氛要求比较严格, 植入过程方便快捷, 适用于对商品化电池的性能研究和对比测试分析; 原位沉积法使用的基体(用于沉积金属锂)直径较小操作不便, 且需要严格控制金属锂的沉积质量, 制作难度较大, 但这种方法的测试精度较高, 可应用于对电极电位的精准测量或对其他类型参比电极测试数值的标定。

### 3 参比电极的应用

#### 3.1 监控电极电位

在电池内部加入参比电极, 可以在充放电过

程中分别测量得到正、负极与参比电极的相对电位变化,从而得到正、负极对整体电池电压的贡献。同时,可以研究不同SOC条件下,正、负极过电位的大小和产生的原因<sup>[18]</sup>。此外,如果参比电极寿命足够长,可以作为长期监控正、负极电位变化的手段,提前发现正、负极出现劣化的问题,及时进行预警和控制,防止出现更严重的失效。

Zhang等<sup>[20]</sup>通过对正、负极与参比电极相对电位的测试并进行 $dQ/dV$ 曲线分析,确定了负极在充电过程中需要进行控制的电位,并根据此数据确定了不同材料体系需要设计的合理的C/A(正、负极可逆容量比)范围。这样既能够避免在充电过程中负极电位过低析出金属锂,又能保证不会因为负极电位过高使正极过充,而造成性能劣化。

### 3.2 进行电化学阻抗谱研究

电化学阻抗谱对研究电解质与电极之间的界面是一种很有用的工具。通常测试全电池的阻抗无法对正极和负极各自的阻抗进行区分,因此需要在电池内部植入参比电极,分别对正极与电解质的界面和负极与电解质的界面分开进行研究。Zhou等<sup>[18]</sup>采用自制的参比电极分别测试了60% SOC条件下正、负极单独的电化学阻抗谱,并与全电池的电化学阻抗谱进行了比较,在频谱的实部( $Z_{re}$ )和虚部( $-Z_{im}$ )中,三电极阻抗结果的总和与电池两极测量之间的差值小于1%。证明采用参比电极的方法,分别测量正、负极阻抗的方法是可靠的。

Solchenbach等<sup>[19]</sup>利用参比电极研究了电解质

内不同VC含量对磷酸铁锂/石墨体系电池电荷转移阻抗的影响,结论与前人研究结果保持一致<sup>[21]</sup>,即VC与活性材料的重量比而不是VC在电解液内的浓度决定了负极SEI膜的阻抗。

Abraham等<sup>[19]</sup>利用参比电极研究了NCA/石墨体系55℃老化条件下,正、负极阻抗的变化规律,发现在老化的第1个月正极阻抗的增长占据主导地位,随后负极阻抗的增长对全电池贡献度加大。不论正极还是负极,阻抗的增长主要源自于电荷转移阻抗和电极与电解质界面的扩散过程。

### 3.3 确定电池快充边界,优化充电策略

对于消费类电子和电动汽车应用领域来说,电池的快充性能是消费者密切关注的指标之一。电池快充边界的确定,受充电电流、电压和温度等参数影响,而快充过程中负极是否发生析锂是确定快充边界的核心指标<sup>[22]</sup>。

Zhang等<sup>[20]</sup>利用参比电极对钴酸锂/石墨体系的充电过程,从充电电流、充电温度、电池设计等方面进行了研究,采用的方式为恒流-恒压充电。随着充电电流的增大,恒流充电时间变短,恒压充电时间变长。从负极与参比电极的相对电位差可以看出,当充电电流为0.156 C,充电一段时间后,负极电位会出现低于0 V的情况,提示负极有金属锂析出,此时金属锂析出和锂离子嵌入石墨同时发生;当恒流充电变为恒压充电后,负极电位会逐渐升高重新回到0 V以上,意味着析出的金属锂是可逆的,可以重新嵌入到石墨中。并且随着充电电流增大,低于0 V区域的面积会逐渐变大(图5)。

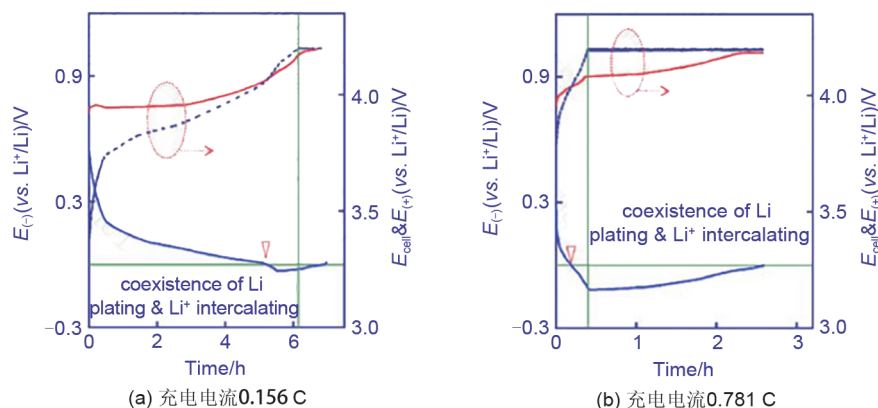


图5 充电过程中电池电压、正、负极电位随时间变化趋势<sup>[20]</sup>  
Fig. 5 Trend of battery voltage, positive electrode potential, and negative electrode potential with time during charging<sup>[20]</sup>

相同倍率下,随着充电温度降低,恒流充电时间变短,恒压充电时间变长,并且负极电位低于0 V的时间也有所提前。与常温充电不同的是,低温充电在恒压阶段时,负极电位也不会恢复到0 V以上,这可能跟低温条件下锂离子扩散速度慢、石墨嵌锂的速度慢有关,也可能跟负极析出的金属锂无法再嵌入到石墨内有关。

由于作者研究使用的电池类似于扣式电池,极片之间、极片与参比电极之间的接触紧密度与商品化电池相比要差一些。另外,由于电池较小,参比电极造成的位阻效应也不可忽略,尤其是在大倍率充、放电的情况下。其所确定的析锂边界没有通过拆解等方式进行确认,准确度存在疑问。因此,作者在论文中得出的部分结论<sup>[20]</sup>值得商榷。但这项工作仍然为参比电极应用在快充边界确定方面提供了很好的参考。

通过在电池内部植入参比电极,单独测试正、负极电位,可以应用于优化电池快充策略,在缩短充电时间的情况下,保证负极对Li/Li<sup>+</sup>的电位始终大于零,防止负极析锂而引发电池性能劣化。Waldmann等<sup>[23]</sup>首先测试了商品化18650型3.25 A·h电池在0.5 C充电条件下不同温度循环的性能,发现温度在25 °C以下循环劣化速度很快。为了查找原因,将新鲜电池拆出正、负极片,并在其中植入参比电极后重新组装成软包电池,测试25 °C条件下不同电流恒流充电时,负极电位(vs. Li/Li<sup>+</sup>)的变化情况。发现充电电流越大,高荷电状态下负极电位越容易低于0 V,而导致负极析锂。根据此结果,进一步优化了循环充电策略,采用低荷电状态大电流充电,高荷电状态降低充电电流的方式代替原有的恒流恒压充电方式,延长了循环寿命、增加了电池整体能量输出。该工作说明了使用参比电极来优化充电策略可行,不足之处在于其所确定的析锂边界也没有通过拆解等方式进行确认。

Zhou等<sup>[22]</sup>选取156 A·h三元锂离子动力电池为研究对象,通过在电池内部植入200 μm铜丝并进行原位镀锂的方式制作参比电极,监控充电过程中负极电位的变化,以负极电位(vs. Li/Li<sup>+</sup>)达到20 mV为阈值,优化了充电策略。结果在25 °C下,充电时间比1 C恒流充电时间缩短了45.3%,比1.5 C恒流充电时间缩短了18.0%。并且经过200次循环后,快充策略循环容量保持率较好。进一步证明

了参比电极在快充边界确定方面具有重要意义。

### 3.4 研究电池失效机理

为了深入研究电池的失效机理,需要对失效电池的正、负极进行单独分析,从而确定失效的原因,并进行更有针对性的改善。通常采用的方法是对失效电池进行拆解和单独分析。这种方法存在电解液溶剂易挥发、拆解后不可逆等缺点,特别是类似于循环和日历寿命等周期较长的测试,一旦拆解后再想进行其他分析,又需要进行很长时间的测试。而参比电极作为一种原位、无损的电池失效分析方法,很适合用于电池失效机理的研究。

Thurston等<sup>[15]</sup>使用参比电极研究了锂金属负极固态电池的循环失效机理,发现在负极与聚合物电解质的界面处存在较大的过电位,可能是负极与聚合物电解质界面处的反应产物导致。Zhou等<sup>[2]</sup>使用参比电极研究了钴酸锂/石墨体系的循环失效机理,结论是正极材料表面层(CEI)的增厚和结构的无序化导致电荷转移阻抗的增加和容量的下降。Belt等<sup>[24]</sup>通过将参比电极植入到已商品化的18650型号电池(三元NCM混合锰酸锂/石墨体系)中,研究了高温日历寿命、高温浅充浅放循环寿命和高温正常充放电循环寿命的失效机理,其结论与Zhou等<sup>[2]</sup>结论一致,正极材料的微裂和结构无序化导致正极可嵌锂的位点变少,这是引起整体电池性能劣化的主要原因。

## 4 结 语

参比电极作为一种非常有用的原位分析手段在锂电池研究中已经历了40多年的发展<sup>[25]</sup>,经过众多科研人员的努力,无论从制作方法还是应用领域都得到了长足的进步和拓展,其在基础研究、电池设计、性能优化和失效分析等方面发挥的重要作用也被越来越多的人所认可。

但随着锂离子电池应用领域的拓宽和应用环境变得更加复杂,对参比电极的性能也提出了更高要求,目前参比电极仅在科研工作中有所应用,在商品化电池中的实际应用还鲜有报道,尚未达到对商品化电池实际工作状态进行实时、原位监控的要求。公开发表的文献中,常温条件下参比电极的寿命只有1~2个月<sup>[18-19]</sup>,与电动汽车和储能等领域要求在全温度范围内8~10年的寿命比仍存在很大差距。同时,由于商品化电池尺寸较大,电极电位受极耳的位置、极组应力、温度分布等参数影响,选

择合适的位置放置参比电极来监控电池的健康状态仍需要进一步研究; 此外, 为了增加参比电极的易植入性和可操作性, 参比电极的尺寸需要做大, 但尺寸较大的参比电极由于位阻效应会产生明显的测试伪像<sup>[26]</sup>, 影响电极电位测试的准确性。

虽然现阶段常规类型的几种参比电极应用于商品化电池仍存在较多问题, 但参比电极的失效机理和存在的问题已经基本研究清楚。使用寿命较短的主要原因是金属锂与电解液之间的副反应消耗以及长期测量过程中测量系统回路的消耗。前者可以尝试在参比电极表面包覆固态电解质, 减少金属锂与液态电解液的副反应来进行改善, 后者则可以通过增加参比电极中金属锂的量或者采用间歇测量的方式进行改善。对于商品化电池而言, 由于其自身的尺寸较大, 因此在小尺寸电池中存在的电位测试伪像问题会有很大程度地改善; 另外, 本文作者认为, 可以制作尺寸较大的参比电极和尺寸较小的参比电极, 一同植入到电池中进行对比研究。用测量精度较高的小尺寸参比电极来标定大尺寸参比电极的测量误差。最终实现将尺寸相对较大的参比电极植入到商品化电池中进行实际测试, 提升植入的便利性和效率, 同时保证测试的准确性。

为了将参比电极应用在商品化电池中发挥更大的作用, 实时监控电池的健康状态, 指导消费者和生产厂家及时做出处置, 有效预防各类事故的发生, 针对参比电极的研究仍需要投入更多人力和资源, 并进行多学科、跨领域的借鉴和创新。

### 参 考 文 献

- [1] LIU K, LIU Y Y, LIN D D, et al. Materials for lithium-ion battery safety[J]. Science Advances, 2018, 4(6): doi: 10.1126/sciadv.aas9820
- [2] ZHOU J, NOTTEN P H. Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177: 553-560.
- [3] XIAO J F, LI J, XU Z M. Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technological perspectives[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1): 9-25.
- [4] MANTHIRAM A. An outlook on lithium ion battery technology[J]. ACS Central Science, 2017, 3(10): 1063-1069.
- [5] NAPPORN T W, HOLADE Y, KOKOH B, et al. Fuel cells and hydrogen: Electrochemical measurement methods and characterization on the cell level[M]. USA: Elsevier, 2018.
- [6] KOCH V R, NANJUNDIAH C, APPETECCHI G B, et al. The interfacial stability of Li with two new solvent-free ionic liquids: 1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(7): L116-L118.
- [7] ENDER M, WEBER A, IVERS-TIFFEE E. Analysis of three-electrode setups for AC-impedance measurements on lithium-ion cells by FEM simulations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 159(2): A128-A136.
- [8] BLYR A, SIGALA C, AMATUCCI G, et al. Self-discharge of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  Li-ion cells in their discharged state: Understanding by means of three-electrode measurements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(1): 194-209.
- [9] WU Q W, LU W Q, PRAKASH J. Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode [J]. Journal of Power Sources, 2000, 88: 237-242.
- [10] LI Y L, HAN X B, FENG X N, et al. Errors in the reference electrode measurements in real lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 481: 228933.
- [11] DOLLE M, ORSINI F, GOZDZ A S, et al. Development of reliable three-electrode impedance measurements in plastic Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(8): A851-A857.
- [12] VERBRUGGE M W, BAKERB D R, KOCH B J. Mathematical modeling of high-power-density insertion electrodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 110: 295-309.
- [13] LA MANTIA F, WESSELLS C D, DESHAZER H D, et al. Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 31: 141-144.
- [14] MCTURK E, BIRKL C R, ROBERTS M R, et al. Minimally invasive insertion of reference electrodes into commercial lithium-ion pouch cells[J]. ECS Electrochemistry Letters, 2015, 4 (12): A145-A147.
- [15] THURSTON C G, OWEN J R, HARGREAVES N J. Diffusional limitations at the lithium polymer electrolyte interface[J]. Journal of Power Sources, 1992, 39(2): 215-224.
- [16] ABRAHAM D P, POPPEN S D, JANSEN A N, et al. Application of a lithium-tin reference electrode to determine electrode contributions to impedance rise in high-power lithium-ion cells[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4763-4775.
- [17] AMINE K, CHEN C H, LIU J, et al. Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001(97/98): 684-687.
- [18] ZHOU J, NOTTEN P H. Development of reliable lithium microreference electrodes for long-term *in situ* studies of lithium-based battery systems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(12): A2173-A2179.
- [19] SOLCHENBACH S, PRITZL D, KONG E J, et al. A gold micro-reference electrode for impedance and potential measurements in lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163 (10): A2265-A2272.
- [20] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Study of the charging process of a  $\text{LiCoO}_2$ -based Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 1349-1354.
- [21] BURNS J C, PETIBON R, NELSON K J, et al. Studies of the

- effect of varying vinylene carbonate (VC) content in lithium ion cells on cycling performance and cell impedance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(10): A1668-A1674.
- [22] ZHOU X, ZHOU P, ZHENG Y J, et al. Strategy of fast charging of lithium-ion batteries without lithium plating in a wide temperature range [J]. *Journal of Automotive Safety and Energy*, 2020, 11(3): 397-405.
- [23] WALDMANN T, KASPER M, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Optimization of charging strategy by prevention of lithium deposition on anodes in high-energy lithium-ion batteries-electrochemical experiments[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 178: 525-532.
- [24] BELT J R, BERNARDI D M, UTGIKARB V. Development and use of a lithium-metal reference electrode in aging studies of lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(6): A1116-A1126.
- [25] ARMAND M B, CHABAGNO J M, DUCLOT M J. Fast ion transport in solids[M]. Amsterdam: North Holland Publishers, 1979.
- [26] CHU Z Y, FENG X N, LIAW B, et al. Testing lithium-ion battery with the internal reference electrode: an insight into the blocking effect[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14): A3240-A3248.